

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283628

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	4/62 Z
	4/02		4/02 B
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-83896	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 3 月30日	(71) 出願人	596148593 富士フイルムセルテック株式会社 宮城県黒川郡大和町松坂平 1 丁目 6 番地
		(72) 発明者	富山 秀樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	田中 光利 宮城県黒川郡大和町松坂平一丁目 6 番地 富士フイルムセルテック株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 飯田 敏三

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 保存性に優れ、高容量である非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 電極合剤に含まれる導電剤として、平均粒径が8 μ m以上、45 μ m以下の黒鉛を含有する非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極合剤に含まれる導電剤として、平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以上、 $45\mu\text{m}$ 以下の黒鉛を含有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 前記黒鉛の電極合剤に占める割合が2重量%以上、40重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 前記導電剤として、前記黒鉛と平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックを併用することを特徴とする請求項1又は2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 前記導電剤中に占める黒鉛の比率が60重量%以上、90重量%以下であることを特徴とする請求項3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 前記電極の結着剤として熱変形温度が 70°C 以上、 200°C 以下の樹脂を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項6】 前記電極合剤を適用した電極が正極であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項7】 前記正極合剤に含まれる導電剤の黒鉛の占める割合が2重量%以上、8重量%以下であることを特徴とする請求項6に記載の非水二次電池。

【請求項8】 前記電極合剤を適用した電極が負極であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項9】 前記負極合剤に含まれる導電剤の黒鉛の占める割合が10重量%以上、25重量%以下であることを特徴とする請求項8に記載の非水二次電池。

【請求項10】 前記負極が少なくとも1種のスズを含有する複合酸化物を有することを特徴とする請求項8または9に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性を改良した、高容量の密閉型非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ノートブック型のパーソナルコンピュータや携帯電話等の携帯電子機器の普及に伴い、従来のニッカド電池やニッケル水素電池に比べ高容量のリチウムイオン二次電池の使用が急速に増大している。

【0003】高容量のリチウムイオン二次電池は、負極の炭素質材料や金属酸化物、正極に遷移金属とリチウムの複合酸化物を用いることにより、負極にリチウム金属を用いた電池に比べ、格段の安全性を確保してきた。更に負極のリチウム金属表面が充放電反応中に生成する分解生成物により不動態化して電池性能が劣化する減少も少ないため、安全性と共に経時安定性も改良されている。しかしながら、充放電サイクルや経時保存中に電極

の過電圧が上昇する現象を完全になくすことはできていない。保存安定性を改良するための各種の試みの中で、特開平4-162357号公報は、特定の正極活物質を用いた正極の導電剤として平均粒子径が $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ の炭素粒子と、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の炭素粒子を併用し、正極活物質に対して2～6.5重量%用いると、充放電サイクル経時しても過電圧の上昇を抑制することのできることを記載している。この試みは一定の効果はあっても満足のいく結果には至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存性に優れ、高容量である非水電解質二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、電極合剤に含まれる導電剤として、平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以上、 $45\mu\text{m}$ 以下の黒鉛を用いることを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0006】以下に本発明の好ましい形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 電極合剤に含まれる導電剤として、平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以上、 $45\mu\text{m}$ 以下の黒鉛を含有することを特徴とする非水二次電池。

(2) 前記黒鉛の電極合剤に占める割合が2重量%以上、40重量%以下であることを特徴とする(1)項に記載の非水二次電池。

(3) 前記導電剤として、前記黒鉛と平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックを併用することを特徴とする(1)又は(2)項に記載の非水二次電池。

(4) 前記導電剤中に占める黒鉛の比率が60重量%以上、90重量%以下であることを特徴とする(3)項に記載の非水二次電池。

(5) 前記電極の結着剤として熱変形温度が 70°C 以上、 200°C 以下の樹脂を用いることを特徴とする

(1)～(4)項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(6) 前記電極合剤を適用した電極が正極であることを特徴とする(1)～(5)項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(7) 前記正極合剤に含まれる導電剤の黒鉛の占める割合が2重量%以上、8重量%以下であることを特徴とする(6)項に記載の非水二次電池。

(8) 前記電極合剤を適用した電極が負極であることを特徴とする(1)～(5)項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(9) 前記負極合剤に含まれる導電剤の黒鉛の占める割合が10重量%以上、25重量%以下であることを特徴とする(8)項に記載の非水二次電池。

(10) 前記負極が少なくとも1種のスズを含有する複

合酸化物を有することを特徴とする(8)または(9)項に記載の非水二次電池。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳述する。本発明の非水電解質二次電池は、正負の電極シート製造後、セパレータを積層し、巻回した渦巻型の電極群を電池缶に挿入、電解質を注入後封口し、その後適当なエージング処理をしてなる。上記は円筒型電池について説明したが本発明は円筒型には限らず、角形等任意の密閉型の電池にも適用される。

【0008】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であると好ましい。

【0009】以下に本発明の電極合剤に使用される材料について説明する。本発明で用いられる正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。

【0010】より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_x CoO_2$ 、 $Li_x NiO_2$ 、 $Li_x MnO_2$ 、 $Li_x Co_a Ni_{1-a} O_2$ 、 $Li_x Co_b V_{1-b} O_2$ 、 $Li_x Co_b Fe_{1-b} O_2$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$ 、 $Li_x Mn_c Co_{2-c} O_4$ 、 $Li_x Mn_c Ni_{2-c} O_4$ 、 $Li_x Mn_c V_{2-c} O_4$ 、 $Li_x Mn_c Fe_{2-c} O_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$)である。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 $Li_x CoO_2$ 、 $Li_x NiO_2$ 、 $Li_x MnO_2$ 、 $Li_x Co_a Ni_{1-a} O_2$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$ 、 $Li_x Co_b V_{1-b} O_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$)があげられる。なおxの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0011】本発明で用いられる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応

により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60867号の段落35、特開平7-14579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0012】本発明で用いられる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50 μm が好ましい。0.5~30 μm の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径3 μm 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ15 μm 以上25 μm 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50 m^2/g が好ましく、特に0.2 $m^2/g\sim1m^2/g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0013】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては500~1500℃であることが好ましく、さらに好ましくは700~1200℃であり、特に好ましくは750~1000℃である。焼成時間としては4~30時間が好ましく、さらに好ましくは6~20時間であり、特に好ましくは6~15時間である。

【0014】本発明で用いられる負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。このような負極材料の例としては金属リチウム、リチウム合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲン化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。これらの負極材料の中で好ましいのは、炭素質材料、金属もしくは半金属元素の酸化物、カルコゲンである。

【0015】本発明で用いられる負極材料の好ましいものの一つは、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料である。炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種の炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることできる。

【0016】これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもで

きる。また炭素質材料は、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報、同3-245473号公報に記載される間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-290844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-84516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【0017】本発明における別の好ましい負極材料である、金属もしくは半金属族元素の酸化物、カルコゲン化合物は、周期表13, 14, 15族原子と酸素若しくはカルコゲン族原子からなる化合物である。本発明においては負極材料として周期表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む主として非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物が特に好ましく用いられる。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0018】上記のカルコゲン化合物、酸化物は、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0019】上記の負極材料の中で、スズを主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(3)で表される。



式中、M³はAl, B, P, Si, Geの少なくとも1種を、M⁴は周期律表第1族元素、第2族元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、0.2 < c + d < 2、tは1以上6以下の数を表す。

【0020】本発明において負極材料に用いられる非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0021】焼成条件としては、昇温速度として昇温速

度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上10⁷℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0022】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0023】本発明において負極材料の作成に用いられるで示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 μ mが好ましい。より詳しくは、平均粒径が0.7~25 μ mであり、かつ全体積の60%以上が0.5~30 μ mであることが好ましい。また、本発明の負極活物質の粒径1 μ m以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20 μ m以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、本発明の負極材料の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値が0.1~5m²/gであることが好まし

い。

【0024】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.83}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$

【0025】 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、

【0026】 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.64}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.45}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.63}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.63}$

4.63

【0027】 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.56}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$

【0028】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、

【0029】 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{2.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{2.65}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.7}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.75}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.7}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.05}\text{O}_{2.78}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.65}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2.75}$

【0030】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0031】本発明の負極材料には軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムの挿入方法には、電気化学的方法、化学的方法、熱的方法等がある。特に好ましいのは電気化学的方法であり、例えば集電体の負極合剤の未塗布部や負極合剤層上にリチウムを主体とした金属の薄片を貼り付け、電解液と接触させることによって挿入できる。特に電池内で電気化学的にリチウムを挿入する方法が好ましい。リチウムを主体とし

た金属の小片は、厚みが5~200 μ mの箔を短冊状等の小片にして貼り付けるのが好ましい。

【0032】リチウムの挿入は、リチウムを対極としたときに0.01Vまで挿入することができ、より好ましくは0.05Vまで挿入できる。特に好ましい方法は、負極材料の有する不可逆容量を補償するためにリチウムを部分的に挿入する方法であり、リチウムを対極としたときに0.3Vまで挿入する方法である。より具体的なリチウムの挿入量としては、負極材料1g当たり0.005g~0.5g、より好ましくは0.03g~0.2g、特に好ましくは0.06g~0.15gである。負極材料が金属酸化物の場合は、金属酸化物1mol当たりの当量で0.5~4.0当量であり、さらに好ましくは1~3.5当量であり、特に好ましくは1.2~3.2当量である。1.2当量よりも少ないリチウムを負極材料に予備挿入した場合には電池容量が低く、また3.2当量より多くのリチウムを予備挿入した場合にはサイクル性劣化があり、それぞれ好ましくない。リチウム挿入量は、負極シート上に重ね合わせるリチウムの量によって任意に制御することが可能である。リチウムを主体とした金属としてはリチウム金属を用いることが好ましいが、純度90重量%以上のものが好ましく、98重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上のリチウムの重ね合せパターンとしてはシート全面に重ね合わせるものが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、棒状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせも好ましい。ここで言う重ね合せとは負極合剤および補助層を有するシート上に直接リチウムを主体とした金属箔を圧着することを意味する。負極シートにおける金属箔重ね合せの被覆率は10~100%が好ましいが、15~100%がより好ましく、20~100%が特に好ましい。20%以下の場合、リチウムの予備挿入が不均一となる場合もあり好ましくない。さらに、均一性の観点からリチウムを主体とした金属箔の厚さは5~150 μ mであることが好ましく、5~100 μ mがさらに好ましく、10~75 μ mが特に好ましい。リチウムを主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点-30℃以下-80℃以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は-40℃以下-80℃以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

【0033】本発明において合剤に導電剤として用いられる黒鉛としては、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛類の他に、黒鉛構造を有する炭素材料をあげることができる。これらの黒鉛や炭素材料には特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの

炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。

【0034】本発明は、これらの黒鉛類のなかで平均粒子サイズが8 μ m以上、45 μ m以下のものを用いるが、10 μ m以上、30 μ m以下の黒鉛が好ましく、12 μ m以上、25 μ m以下の黒鉛がより好ましい。さらにアスペクト比が5以上の平板状のものを用いると特に好ましい。本発明において黒鉛が電極合剤に占める割合は、2重量%以上、40重量%以下が好ましい。正極では2重量%以上、10重量%以下がより好ましく、2重量%以上、8重量%以下が特に好ましい。負極合剤では2重量%以上、35重量%以下が好ましく、5重量%以上、30重量%以下がより好ましく、10重量%以上、25重量%以下が特に好ましい。

【0035】導電剤としては、本発明の黒鉛と他の導電剤を併用することもできる。本発明で黒鉛と併用することのできる導電剤としては、アセチレンブラック、フェーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。これらの中では、カーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01 μ m以上、1 μ m以下が好ましく、0.02 μ m以上、0.5 μ m以下の粒子がより好ましい。これらの導電剤は黒鉛の一部を置き換えて用いることが好ましい。導電剤中に占める黒鉛の比率は60重量%以上が好ましく、60重量%以上、90重量%以下がより好ましい。黒鉛の粒子サイズは、平均粒子サイズを言うが、本発明においては、堀場製作所製の粒子サイズアナライザーLA-500で測定されるメジアン径を表す。

【0036】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ま

しい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオリド-テトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01~5 μ mのものをを用いるのがより好ましく、0.05~1 μ mのものをを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤の中では、熱変形温度が70℃以上、200℃以下の樹脂が好ましく、熱変形温度が80℃以上、180℃以下の樹脂が特に好ましい。熱変形温度は、ASTMの試験法D-648により測定することができる。これらの樹脂としてはフッ素樹脂が特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0037】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機

の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸ナトリウム等の炭酸塩が代表例である。本発明で利用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0038】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質(もしくは負極材料)含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質(もしくは負極材料)を含有する層と正極活物質(もしくは負極材料)を含有しない層から構成される場合である。正極活物質(もしくは負極材料)を含有しない層には、正極活物質(もしくは負極材料)を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質(もしくは負極材料)含有層の間にある中間層、正極活物質(もしくは負極材料)含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0039】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることが出来る。水不溶性の粒子としては、種類の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる水溶性粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0040】金属粉末としては、リチウムとの反応性が

【００４７】本発明で使用する溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクト

ン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、ジオキサソ、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。本発明で利用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0048】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

【0049】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0050】また、放電や充電特性を改良する目的

で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダリジノン、エチレンジアミン、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0051】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0052】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空気もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

【0053】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0054】本発明で利用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ね

る場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えても良い。

【0055】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0056】本発明で使用するガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0057】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び／または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0058】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0059】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等

をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0060】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0061】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0062】実施例-1

〔正極合剤ペーストの作成〕正極活物質として LiCoO_2 （炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3:2のモル比で混合したものをアルミナするつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5 μm の粉末50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/g）を200gと平均粒径0.1 μm のアセチレンブラック（ABと表記）10gとを混合し、続いて濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液90gと水70gとを加えて混練混合し、さらに2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体（LAと表記）の水分散物（固形分濃度50重量%）を6g加えた後ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0063】〔負極合剤ペーストの作成〕負極材料として $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{Cs}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.28}$ （ジェットミルで粉砕したもので平均粒径4.5 μm の非晶質酸化物）を200gと、平均粒径3.8 μm （堀場製作所製の粒度分布計LA-500のメジアン径）の人造黒鉛を30gとをホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、平均粒径が0.35 μm のポリフッ化ビニリデン粉末10gとを加え混合したものに水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

【0064】〔負極保護層ペーストの作成〕アルミナ85g、平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ の人造黒鉛9gを濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液300gに加え、混練混合し作成した。

【0065】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に、片側当たりの正極活物質換算の塗布量 $240\text{g}/\text{m}^2$ で塗布し、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮後のシートの厚みが $170\mu\text{m}$ になるように圧縮成型した。その後、所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点： -50°C 以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて加熱し、電極温度約 210°C で充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、 $13\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に、負極合剤ペーストと負極保護層ペーストを塗布した。この時、負極合剤ペーストが集電体側に、負極保護層ペーストが最上層になるように塗布した。片側当たりの負極材料換算の塗布量は $80\text{g}/\text{m}^2$ 、保護層の固形分塗布量が $15\text{g}/\text{m}^2$ で、ローラプレス機での圧縮後のシートの厚みが $110\mu\text{m}$ である負極シートを作成した。この負極シートの両面に6mm幅の短冊状のリチウム金属（純度99.8%）箔を10mmのピッチで貼り付けた。

【0066】〔電解液調製〕アルゴン雰囲気中、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が 30°C を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gの LiBF_4 、12.1gの LiPF_6 を液温が 30°C を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィッシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを

指示薬とし、0.1規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0067】〔シリンダー電池の作成〕図1に示したようなシリンダー電池を作製した。正極シート（3）、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター（宇部興産製、EF4500）（4）、負極シート（2）およびセパレーター（4）の順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶（1）に収納した後、電池缶内に上記電解液を注入し、正極端子を有する電池蓋（13）をガスケット（7）を介してかしめて円筒型電池D-01を作成した。

【0068】負極合剤の組成を下記の表1のように変更した以外は、電池D-01と全く同様にして、電池D-02～12を作成した。電池08～11は導電剤としてアセチレンブラック（ABと表記、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ ）を天然黒鉛の一部を置き換えて用いた。表1の（ ）内は、天然黒鉛のABに置き換えた量（重量%）である。結着剤としては、電池01～11では、熱変形温度が 150°C のPVDF（ASTM試験法D648による）を電池12では 25°C のスチレンブタジエンゴムを用いた。これらの電池を封口後、開路電圧電圧が3.1Vになるまで充電し、 40°C の温度で7日間保存した。その後、4.2Vまで充電し 50°C で12日間保存しエージング処理を行った。この電池を1.2Aで2.6Vまで放電した後4.2Vまで充電し、更に1.2Aで2.6Vまで放電したときの容量を放電容量として表1に記載した。尚、放電容量は電池D-01に対する相対値として表した。つぎに、これらの電池を 60°C で1月間保存した後、4.2Vまで充電し、更に1.2Aで2.6Vまで放電したときの容量を、保存前の放電容量に対して%で表し、容量維持率として記載した。

【0069】

【表1】

表1

電池 番号	負極 番号	負極合剤 黒鉛の %	層の組成 併用する導電剤 の種類と量	放電容量 容量 維持率	備考
結着剤 (相対値)	種類				
D-01	A-01	3.8 μ	なし(0%)	PVDF 100 75%	比較例
D-02	A-02	8.1 μ	なし(0%)	PVDF 100 80%	本発明
D-03	A-03	12 μ	なし(0%)	PVDF 100 82%	本発明
D-04	A-04	15 μ	なし(0%)	PVDF 99 84%	本発明
D-05	A-05	25 μ	なし(0%)	PVDF 99 84%	本発明
D-06	A-06	45 μ	なし(0%)	PVDF 98 81%	本発明
D-07	A-07	60 μ	なし(0%)	PVDF 90 70%	比較例
D-08	A-08	15 μ	A B (2%)	PVDF 99 85%	本発明
D-09	A-09	15 μ	A B (10%)	PVDF 100 86%	本発明
D-10	A-10	15 μ	A B (40%)	PVDF 101 83%	本発明
D-11	A-11	15 μ	A B (60%)	PVDF 95 80%	本発明
D-12	A-12	15 μ	なし(0%)	SBR 98 80%	本発明

【0070】実施例-2

実施例-1の電池D-01の正極合剤ペーストに用いたアセチレンブラックの一部もしくは全重量を天然黒鉛に置き換え、また2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体(LAと表記)の一部

もしくは全重量をPVDFに置き換え、下表2の電池を作成し、実施例1と同様な試験を行い表2の結果を得た。

【0071】

【表2】

表2

電池 番号	正極 番号	正極合剤 A B の 量 (%)	層の組成			放電容量 (相対値)	容量 維持率 (%)	備考
			黒鉛の %	LA の 量 (%)	併用 結着剤			
D-21	C-01	100	なし	100	なし	100	75	比較例
D-22	C-02	80	15 μ m	100	なし	100	75	比較例
D-23	C-03	60	15 μ m	100	なし	100	79	本発明
D-24	C-04	40	15 μ m	100	なし	99	80	本発明
D-25	C-05	20	15 μ m	100	なし	98	81	本発明
D-26	C-06	5	15 μ m	100	なし	98	81	本発明
D-27	C-07	20	15 μ m	50	PVDF	100	81	本発明
D-28	C-08	20	15 μ m	0	PVDF	100	80	本発明

【0072】実施例-3

実施例1および2の負極および正極を組み合わせて、下記の表3の電池を作成し、実施例1と同様な試験を行い表3の結果を得た。

【0073】

【表3】

表3

電池 番号	負極 番号	正極 番号	放電容量 (相対値)	容量 維持率 (%)	備考
D-01	A-01	C-01	100	75%	比較例
D-04	A-04	C-01	99	84%	本発明
D-25	A-01	C-05	98	81%	本発明
D-31	A-04	C-05	99	87%	本発明

【0074】以上の実施例より、導電剤として平均粒径が8 μ m~45 μ mの黒鉛を用いることにより、高温で電池を保存したときの放電容量の低下を減少させることができることがわかる。また、このような黒鉛と小サイズの炭素材料を併用すること、熱変形温度の高い樹脂を結着剤に用いると更に効果の増すことがわかる。本発明の電極は正負いずれか一方の電極でもよいが、単独の場合は負極の方が効果が大きく、正負両極に用いると更に効果的である。

【0075】

【発明の効果】本発明の非水二次電池は高容量で保存性が優れるという効果を奏する。

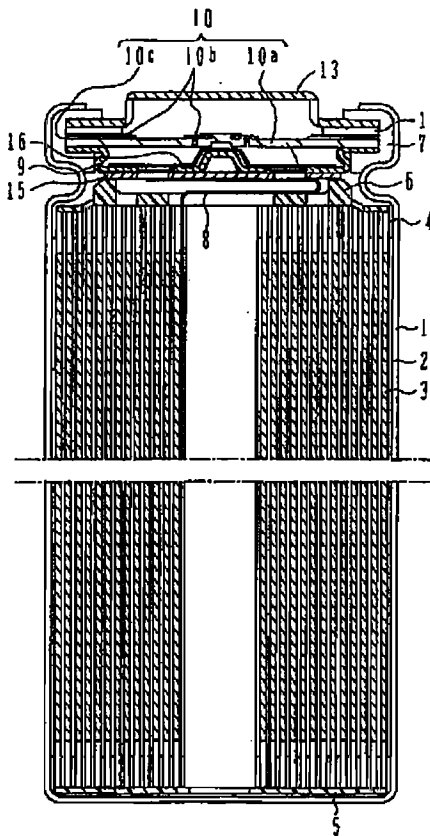
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- | | |
|-----------------|------------------|
| 1 電池缶（負極端子を兼ねる） | 9 防爆弁体 |
| 2 負極シート | 10 電流遮断スイッチ |
| 3 正極シート | 10a 第一導通体 |
| 4 セパレーター | 10b 第二導通体 |
| 5 下部絶縁板 | 10c 中間絶縁体 |
| 6 上部絶縁板 | 11 PTCリング |
| 7 ガasket | 13 電池蓋（正極端子を兼ねる） |
| 8 正極リード | 15 溶接プレート |
| | 16 絶縁カバー |

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】本発明で使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1，2-ジメトキシエタ

ン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1，3-ジオキサソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1，3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好まし

く、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。本発明で利用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4

LiBF_4 および／または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。